

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

приводит к увеличенному коксообразованию на катализаторе, что вызывает понижение производительности установки.

Таблица 1

Групповой состав сырья линии 1

	11.03.17	21.03.17	31.03.17	10.04.17	20.04.17	30.04.17
Гп, вес. %	62,88	61,96	62,38	62,86	62,48	62,27
GA, вес. %	29,44	30,46	28,58	29,23	28,60	29,85
Гсм, вес. %	7,68	7,57	9,04	7,87	7,92	7,88
Сумма, вес. %	100	100	100	100	100	100

Среднее содержание вес. %: парафины+нафтены составляет 62,39; для ароматики – 29,60; для смол – 8,01.

Таблица 2

Групповой состав сырья линии 2

	11.03.17	21.03.17	31.03.17	10.04.17	20.04.17	30.04.17
Гп, вес. %	64,66	62,11	63,07	62,67	61,71	61,25
GA, вес. %	27,38	27,92	29,78	30,30	29,57	30,48
Гсм, вес. %	7,96	7,97	7,14	7,03	8,73	8,27
Сумма, вес. %	100	100	100	100	100	100

Таким образом, исследование состава сырья процесса гидрокрекинга (вакуумного газойля) в дальнейшем будут использованы для разработки формализованной схемы превращений углеводородов в процессе гидрокрекинга, которая станет основой математической модели, применимой для оптимизации, контроля катализатора и повышения эффективности процесса гидрокрекинга вакуумного газойля.

Литература

1. Мальцева А.Г., Гарифуллина Э.В. Технологии глубокой переработки нефти: каталитический крекинг и гидрокрекинг // Научный электронный архив. URL: <http://www.econf.rae.ru/pdf/2014/12/3971.pdf> (дата обращения: 18.01.2018).
2. Францина Е.В., Белинская Н.С., Луценко А.В., Майлин М.В., Афанасьева Д.А. Влияние технологических параметров процесса каталитической депарафинизации среднестиллятных фракций на его эффективность // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017. – №11. – С. 25-31.
3. Францина Е.В., Афанасьева Д.А., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Белинская Н.С. Прогнозирование увеличения сырьевой базы процесса каталитической депарафинизации методом математического моделирования // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2017 – №. 3. – С. 33-41.
4. Дик П.П. NiMo катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: Дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 2017 г. – 136 с.
5. Дик П.П. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/AAC-Al₂O₃ катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора // Катализ в промышленности. – 2017. – Т. 17. – № 5. – С. 359-372.
6. Богомолов А.И., Темяко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). – Л.: Недра, 1984. – с. 153-156.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРЕВРАЩЕНИЯ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ В
ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Е.Р. Кислицкая

Научный руководитель – доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Изначально нефть в своем составе содержит значительное количество соединений серы, азота и кислорода. На стадии первичной переработки, когда нефть разделяют на фракции, эти соединения переходят в нефтяные дистилляты.

В нефтепродуктах встречаются сернистые соединения следующих классов [1]:

1. Меркаптаны (RSH)
2. Сульфиды (RSR)
3. Дисульфиды (RSSR)
4. Тиофены

Повышенное содержание данных веществ оказывает негативное воздействие на аппаратуру, вызывая ее коррозию, повышает токсичность топлива тем самым, снижая его качество [2]. Также серо-, кислород- и азотосодержащие соединения негативно влияют на дальнейший стадии переработки, отравляя катализаторы, ухудшая качество и выход целевых продуктов

Наилучшим способом избавиться от нежелательных соединений является процесс гидроочистки, который проводится в среде водорода при высоком давлении и температуре в присутствии катализатора.

Гидроочистка дизельного топлива, с общим содержанием серы 1,1% масс, проводилась на каталитической установке для исследования процессов в условиях повышенных давлений при заданных температурах: 340°C, 360°C и 380°C. Для определения концентрации серы в исходном дизельном топливе и гидрогенизате использовали спектрофотометр SPECTROSKAN-S. Данный прибор, предназначен для измерения отношений двух потоков оптического излучения, один из которых – поток, падающий на исследуемый образец, другой – поток, испытавший то или иное взаимодействие с образцом. Позволяет производить измерения для различных длин волнооптического излучения, соответственно в результате измерений получается спектр отношений потоков.

В результате трех экспериментов при различных температурных условиях получили три зависимости изменения общего содержания серы от времени процесса гидроочистки, которые представлены на рис.1.

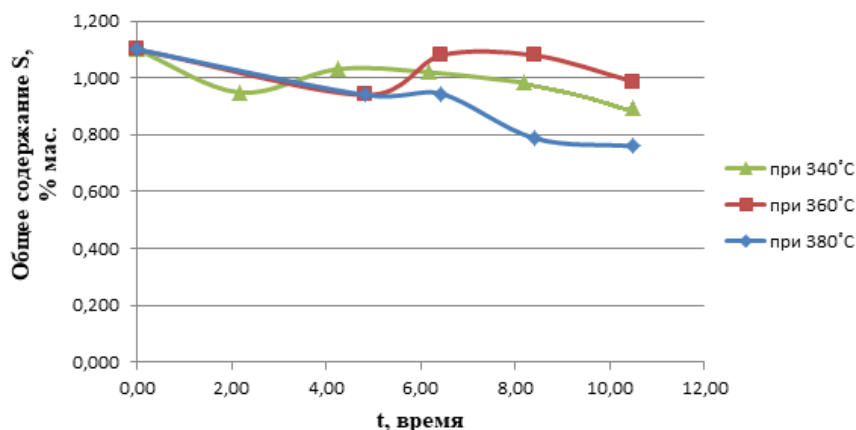


Рис 1 Зависимость общего содержания серы от времени гидроочистки при различных температурах процесса

Глядя на график видно, что с изменением времени во всех трех экспериментах, общее содержание серы уменьшается.

Максимальная степень извлечения серы:

- при 340°C – 69%,
- при 360°C – 83,5%,
- при 380°C – 89,5%.

Затем был изучен механизм процесса гидроочистки (рис. 2) и проведен расчет термодинамических параметров реакций превращения сернистых соединений, таких как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия, при $t = 360^\circ \text{C}$ и $p = 3,5 \text{ МПа}$ с помощью квантово-химических методов расчета (табл.1).

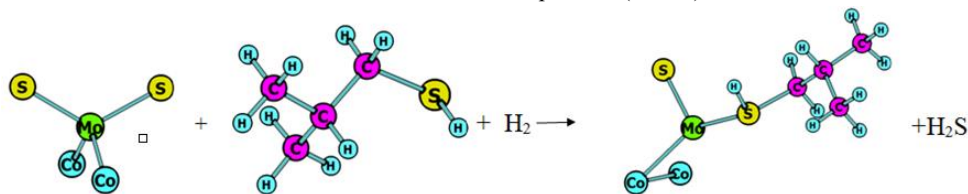


Рис 2. Предположительный механизм гидроочистки для меркаптанов

Таблица 1

Расчет термодинамических параметров для различных классов сернистых соединений

Класс соединений	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/моль
меркаптаны (изобутилмеркаптан)	-284.89	-139.38	-112.78
сульфиды (тиациклогексан)	-272.27	-133.81	-112.98
дисульфиды (диэтилдисульфид)	-314.10	-148.44	-136.10
тиофен	-231.12	-104.40	-100.20

Также проводился расчет термодинамических параметров в реакциях с бензотиофенами, так как данный класс веществ является типичным для дизельного топлива, при аналогичных условиях $T = 360^\circ \text{C}$ и $P = 3,5 \text{ МПа}$ (рис.3 и табл.2).

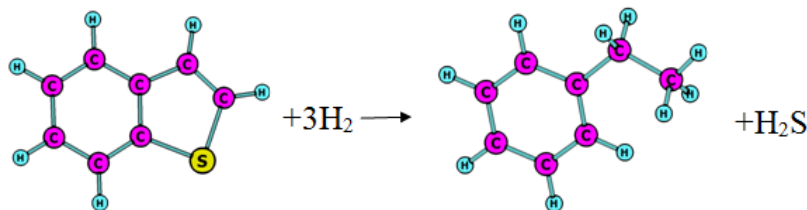


Рис 3. Реакция гидроочистки для бензотифена

Таблица 2

Расчет термодинамических параметров для бензотиофенов

я	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/моль
бензотиофен	-192,28	-105,20	167,24
2-метилбензотиофен	-182,19	-88,84	158,42
3-метилбензотиофен	148,93	243,23	156,92
4-метилбензотиофен	-194,31	-100,59	157,83
5-метилбензотиофен	-198,91	-108,22	162,64
6-метилбензотиофен	-203,37	-97,79	139,07
7-метилбензотиофен	-199,15	-96,57	143,81

В результате исследования были получены зависимости изменения общего содержания серы от времени и термодинамические параметры реакций процесса гидроочистки, такие как энтальпия, энергия Гиббса и энтропия.

Литература

1. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986. 246 с.
2. Орошко Д.И. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. - М.:Химия, 1971.-352с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА БЕНЗИНОВ И ИХ КОМПОНЕНТОВ ПО УГЛЕВОДОРОДНОМУ СОСТАВУ

М.С. Костень, М.В. Киргина

Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Современные требования к товарным бензинам предполагают нормирование множества экологических, эксплуатационных и иных параметров. Соответствие свойств товарного бензина предъявляемым требованиям является необходимым условием для его сертификации и последующей продажи, следовательно, оно определяет целесообразность запуска бензина в производство.

Одной из основных характеристик товарных автомобильных бензинов является испаряемость. Испаряемость бензина оценивается показателями летучести: давлением насыщенных паров (ДНП) и фракционным составом. Экспериментальные методы определения фракционного состава товарных автомобильных бензинов находят широкое применение в лабораториях химического анализа, однако все они требуют наличия образца исследуемого товарного бензина, который, при планировании производства, зачастую еще не получен.

Поскольку производство товарных бензинов сложный, крупнотоннажный, многостадийный процесс, запускать его без твердой уверенности в качестве предполагаемого продукта чревато большими экономическими потерями. В этих случаях незаменимыми являются методы прогнозного расчета свойств товарных бензинов, в частности, фракционного состава.

В работе представлена методика расчета фракционного состава товарных бензинов по индивидуальным углеводородным составам компонентов, а также сравнение расчетных результатов с экспериментальными данными. В качестве исходных данных в работе были использованы хроматограммы образцов товарных бензинов и их экспериментально определенный фракционный состав (таблица 1).

Для экспериментального определения фракционного состава использовалась установка автоматического определения фракционного состава РАС OptiDist, определение осуществлялось по ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Расчет фракционного состава товарных бензинов проводился с использованием предлагаемой методики в рамках программного комплекса «Compounding», разработанного на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета.

ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» устанавливает требования к следующим параметрам фракционного состава бензинов:

- Объемная доля испарившегося бензина (% об.) при температурах 70, 100 и 150 °С;
- Температура конца кипения смеси, °С.